

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007662698 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1988-296630/ 198842

XRAM Acc No: C88-131719

XRPX Acc No: N88-224929

Static latent image developing toner - contains azo metal complex and polymer with low mol-wt. component contg. carboxyl crosslinked with polyvalent metal ion

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63217363	A	19880909	JP 8752434	A	19870305	198842 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8752434 A 19870305

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63217363	A	12		

Abstract (Basic): JP 63217363 A

Toner comprises a main component polymer with a mol. wt. distribution of 2 gps. of high and low mol. wt. components. Lower component contains a carboxyl rad. and is crosslinked via polyvalent metal ion and also contains an azo metal complex which gives a negative charge to the toner particle resin. Pref. the complex is a cpd. of formula (I). M is a coordination centre metal atom, Ar is aryl and X is ion pair.

USE/ADVANTAGE - Prod. has good low temp. fixing ability and resistance to offset, and graininess. In the developing characteristics, rise of charge amt. is fast and charge distribution is narrow.

0/0

Title Terms: STATIC; LATENT; IMAGE; DEVELOP; TONER; CONTAIN; AZO; METAL; COMPLEX; POLYMER; LOW; MOLECULAR; WEIGHT; COMPONENT; CONTAIN; CARBOXYL; CROSSLINK; POLYVALENT; METAL; ION

Derwent Class: A89; E12; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-C09; A08-D05; A12-L05C2; E21-B03; E21-B04; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 3173 0218 0231 2020 2300 2541 2585 2586 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 040 231 24- 341 393 473 48- 575 582 583 589 590 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* A424 A425 A426 A427 A428 A960 C316 C710 G010 G011 G014 G015 G017  
G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G111 G112 G221 H341 H342 H4 H402  
H442 H602 H641 H8 J011 J331 J341 K0 K353 K5 K534 M1 M121 M122 M124  
M129 M136 M145 M210 M211 M214 M220 M221 M231 M232 M233 M240 M262  
M281 M320 M411 M510 M520 M532 M533 M540 M630 M781 M903 M904 Q346  
R043 W002 W030 W111 W122 W131 W334 W336 8842-C9101-U

Generic Compound Numbers: 8842-C9101-U



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-217363

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 9/08

識別記号

3 2 1  
3 4 6

庁内整理番号

7265-2H  
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 アゾ系金属錯体を含有する静電潜像現像トナー

⑯ 特 願 昭62-52434

⑰ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑱ 発 明 者 奥 山 雄 毅 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 池 内 寛 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 松 原 昭 年 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 新 井 光 隆 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

アゾ系金属錯体を含有する

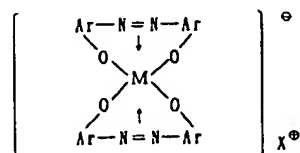
静電潜像現像トナー

## 2. 特許請求の範囲

(1) 静電潜像現像剤に於て、トナー粒子樹脂の主成分重合体が低分子量成分と高分子量成分の2群に分たれる分子量分布を有し、少くとも前記低分子量成分の重合体はカルボキシ基を含み多価金属イオンを介して架橋されており、更にトナー粒子樹脂に帯電序列に於て負電荷を与えるアゾ系金属錯体を含有することを特徴とする静電潜像現像トナー。

(2) 前記アゾ系金属錯体が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像トナー。

一般式(1)



(式中、Mは配位中心金属原子、Arはアリール基を表し置換基を有してもよい。Xは対イオンである。)

## 3. 発明の詳細な説明

### 【産業上の利用分野】

本発明は静電潜像の現像に用いる現像剤に関し、特に乾式電子写真法に於る現像剤のトナーに関する。

### 【従来技術】

電子写真法に於て感光体上の静電潜像を現像しトナー像を形成する現像剤としては、トナー自身に磁性を与えてキャリア不要とした一成分系現像剤或は実質上非磁性のトナーと磁性キャリアから成る二成分系現像剤がある。該トナーには潜像の有する静電荷の極性に於て正、負の電荷が付与される。

一成分系現像剤は現像剤の管理が簡便である。他方二成分系では摩擦帯電の制御が容易であり、また現像性がよく、更にトナーに任意の色を与えることができるのでカラー電子写真には必須のも

のである。

このような現像剤に於て、解像力、階調再現性  
或はその他画質の向上を図るため、トナー及びキャ  
リアの粒径を小ならしめる試みがなされている。  
例えば特開昭59-222847号、同59-222851号、同59  
-223467号等には粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子、 $50$   
 $\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子を組合せて非接触現像す  
る技術が述べられている。

しかしながら粒径を小さくすると、現像特性に  
根幹の影響を与える摩擦帯電性が劣化し、それに  
伴い各種の不都合が起り易い。

従来に於てもトナーの帯電性不足は屢々問題に  
なる所であって、帯電性を補強した帯電極性を  
制御する荷電制御剤が実用に供される。

正電荷を与える荷電制御剤としては、油溶性ニ  
グロシン染料(特公昭41-2427号等)、第4級アン  
モニウム塩(米国特許3,565,654号、特開昭60-169  
857号等)、ポリアミン樹脂(特公昭53-13284号等)  
があり、また負電荷を与えるものとしては各種染  
料(特公昭41-6397号、同43-27596号、同51-29827

ムを短くすること、(二) 転写紙へ熱が吸収され  
ることによる熱ローラの温度低下を小さくして多  
数回に亘る連続コピーを可能にすること、(ホ)  
熱的な安全性を高くすること、などの要請から、  
定着用ヒータの消費電力を低減させて熱ローラの  
温度をより低くした状態で定着処理を可能にする  
ことが強く要求されている。従ってトナーにおい  
ても低温定着性の良好なことが必要とされる。

更に現像、定着に到るまでの、及び該工程中の  
現像剤もしくはトナー自身の物性的な粒質特性が  
問題とされて、貯蔵環境特に高温多湿条件下に凝  
集を起すことなく正常な粉体形状を保つ耐ブロッ  
キング性、現像に於る微粉化もしくは微粉放出を  
招く摩擦、摩擦、衝撃に対する耐崩壊性、感光体  
或はキャリアへのトナー付着(フィルミング)を起  
さない離型性ないしは非粘着性、更に定着に於て  
熱ローラに残留するトナーが後続の転写紙に転着  
するオフセット現象を避ける耐オフセット性等を  
備え良質な画像を提供できることが要求される。

これらの物性的な粒質特性に対応して、トナー

号等)、金属錯体染料(特公昭45-26478号、特開昭  
57-104940号、同59-78361号等)がある。

しかしこれらの荷電制御剤は殆どのものが有色  
であり、カラー電子写真用として不適合であるの  
で、実質的に無色のものがカラー用として探索さ  
れ、特公昭55-42752号、特開昭57-104940号、同  
57-111541号、同59-78361号、同60-169857号等に  
紹介されている。

しかしながら一般に荷電制御剤はトナー樹脂と  
の相溶性が悪く、トナーの保存性を劣化させ、帯  
電にむらを生じ且つ使用中に微粉の発生を招き易  
い等、未だ満足すべき荷電制御剤はえられていな  
い。

他方最近に於ては前記現像に於る現像特性が問  
題にされると同時に定着に於る定着特性に対する  
要求が厳しくなっている。

即ち、(イ) 複写機の過熱劣化を抑制すること、  
(ロ) 感光体の熱劣化を防止すること、(ハ) 定  
着器を作動せしめてから熱ローラが定着可能な温  
度にまで上昇するのに要するウォームアップタイ

粒子樹脂に於てカルボキシ基を導入した重合体を  
多価金属イオンでイオン架橋を施し耐ブロッキ  
ング性、耐オフセット性及び定着温度の許容幅を拡  
げる提案がされている(特開昭57-178250号、同61  
-110155号及び同61-110156号等)。

しかしながら粒質特性に関する前記性向は互に相  
反的であることが多く、更に現像特性及び定着特  
性を包括した総合的対応が必要となっている。

#### 【発明の目的】

本発明の目的は、

- (1) 現像特性に於て帯電量の立上りが早く、且  
つ帯電量分布が狭く、現像剤搬送体面上で均一  
な帯電性を示し、
- (2) 定着特性に於て低温定着性がよく且つ耐オ  
フセット性の良好な、
- (3) 粒質特性のよい

静電潜像現像トナーを提供することにある。

#### 【発明の構成及び作用効果】

前記した本発明の目的は、静電潜像現像剤に於  
て、トナー粒子樹脂の主成分重合体が低分子量成

分と高分子量成分の2群に分たれる分子量分布を有し、少くとも前記低分子量成分の重合体はカルボキシ基を含み多価金属イオンを介して架橋されており、更にトナー粒子樹脂に帯電序列に於て負電荷を与えるアゾ系金属錯体を含有すること特徴とする静電潜像現像トナーによって達成される。

本発明の現像剤を構成するトナーに含有される樹脂としては、重合体成分中に存在するカルボキシ基と多価金属化合物とを反応させて得られる樹脂を用いる。

前記トナーに含有される樹脂は、少くとも低分子量成分と高分子量成分の少くとも2群に分けられる分子量分布を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定された分子量分布曲線において、低分子量成分側の極大値が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、高分子量側で $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の少くとも二つの極大値を有することが好ましい。このような設計を行なうことにより、より低温にて定着が可能となり、また熔融時の弾性率を高くできることにより耐オフセット性をさら

重合体を得るには、上記単量体の他に、アクリル酸(メタクリル酸等を含む)及びその誘導体から選ばれる単量体を共重合すればよい。共重合するカルボキシ基を有する好ましい単量体としては、水酸基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びその誘導体とジカルボン酸化合物とのエステル化反応によって得られる構造の半エステル化合物である。

上記のように主鎖構成に影響の少ない位置にカルボキシ基が導入されていると、化学構造の立体障害が小さくなり多価金属化合物との反応が効率よく進行し、本発明の目的を達成するための有効なイオン結合を生成し、良好な架橋構造とすることができる。

前記スチレン系単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-

n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げることができる。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

多価金属化合物と反応してイオン結合を生成するためのカルボキシ基の導入に際しては、少くとも前記低分子量成分にカルボキシ基が導入されていればよい。キャリア粒子や感光体表面との衝突によるトナー成分からなる微粉は、主に低分子量の比較的もろい成分に起因するため、このような低分子量成分を少くとも金属イオン結合により架橋して、強靱とすることにより、フィルミングの要因である微粉の発生を抑制できる。

前記トナーの主成分樹脂の重合体を得るための単量体としては、スチレン系単量体、メタクリル酸等のアクリル酸、エステル系単量体の中から選ばれる少くとも一種を必須成分とする重合体であることが好ましい。またカルボキシ基を有する

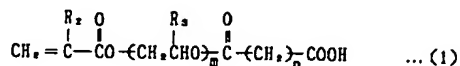
トナー用樹脂はトナー製造時に適度の粉砕性を有することが必要であり、共重合体中のスチレン成分の含有率が30重量%以下では粉砕性が低下する傾向があるので該含有率は通常30重量%以上、好ましくは40重量%以上とされ、上限は一般に95重量%であることが好ましい。

前記アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチルな

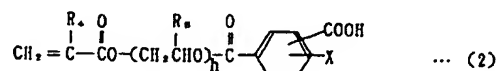
どのアクリル酸エステル類：メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステルなどを挙げることができる。

前記半エステル化合物を形成するカルボキシ基含有化合物としては、例えばマロン酸、こはく酸、グルタル酸などの脂肪族ジカルボン酸化合物もしくはフタル酸などの芳香族ジカルボン酸化合物が挙げられ、水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体とのエステル化反応により半エステル化合物を得ることができる。

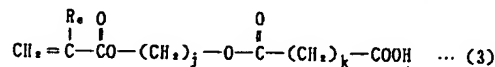
上記ジカルボン酸化合物はハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよく、又酸無水物であってもよい。



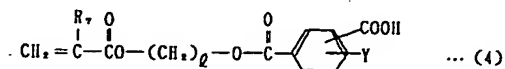
ただし、式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2$ は水素原子またはメチル基を表わし、 $m$ は1~14、 $n$ は0~8を表わす。



ただし、式中 $\text{R}_1, \text{R}_2$ はH又は $\text{CH}_3$ 、 $h$ は1~14の整数を表わし、 $\text{X}$ は水素原子、ハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基を表わす。



ただし、式中、 $\text{R}_1$ はH又は $\text{CH}_3$ 、 $j$ は3~6の整数、 $k$ は0~8の整数を表わす。

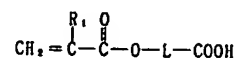


ただし、式中、 $\text{R}_1$ はH又は $\text{CH}_3$ 、 $l$ は3~6の整数、 $\text{Y}$ はH、ハロゲン族元素、低級アルキル基

そして上記水酸基含有アクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを1モル又は2モル以上付加せしめたものでもよく、或いはアクリル酸もしくはメタクリル酸にプロピレングリコール等の二価アルコールをエステル化反応させたヒドロキシアルキルエステルであってもよい。

前記好ましい半エステル化合物は、次の一般式(A)で示すことができる。

一般式(A)



ただし、前記一般式中、 $\text{L}$ は分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表し、置換基を有してもよい。 $\text{R}_1$ は水素原子またはメチル基を表わす。

更に好ましい化合物として次の式(1)~(4)で示すことができる。

又はアルコキシ基を表わす。

前記式(1)~(4)で示される半エステル化合物の中でも式(1)で示されるものが好ましい。

前記式(1)で示される半エステル化合物としては、例えばこはく酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、こはく酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステルなどが挙げられる。

前記スチレン系単量体、アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸エステル系単量体および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸化合物とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物とから得られる重合体は、その単量体単位の含有割合として、前記スチレン系単量体が30~95重量%、好ましくは40~95重量%であり、アクリル酸エステル系単量体もしくはメタクリル酸エステル系単量体が70

～5重量%、好ましくは5～50重量%であり、前記半エステル化合物が0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%であるのが望ましい。

前記アクリル酸エステル系単量体もしくはメタクリル酸エステル系単量体の含有量が、70重量%よりも多く、あるいは前記半エステル化合物の含有量が0.5重量%よりも少なくなると、高温定着時における耐オフセット性が悪化することがあり、また、耐ブロッキング性、耐可塑剤性が低下することがある。

本発明のトナー樹脂に含有される前記カルボキシ基を有する重合体と反応させる前記多価金属化合物の金属元素としては、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、Co、Zr、Se、などが挙げられる。

これらの各種の元素の中でもアルカリ土類金属(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)および亜鉛族元素(Zn、Cd)が好ましく、特にMgおよびZnが好ましい。

これら多価金属化合物としては、例えば前記各種の元素の弗化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、

の温度が150～180℃程度に達した状態で1時間以上この温度に維持して反応を完結させるのが良い。場合によっては、前記重合を開始する以前に金属化合物を溶剤と共に反応系内に存在させても良く、また脱溶剤して得られた前記重合体と前記多価金属化合物とをロールミル、ニーダ、押出機などを使用して熔融混練してもよい。

かくして得られる前記重合体と多価金属化合物とが反応して得られる樹脂は、重合体成分に含有されているカルボキシ基と金属原子とがイオン結合していて、このイオン結合により一種の架橋構造が現出している。このイオン結合は共有結合などに比較してはるかにゆるやかな結合である。

前記トナー主成分樹脂の重合体分子重量分布に於て低分子重量成分の分子重量分布の極大値が前記範囲よりも小さいと耐ブロッキング性が悪化することがあり、また前記範囲よりも大きいと定着性が低下することがある。また前記高分子重量成分の分子重量分布の極大値が前記範囲よりも小さいと、耐オフセット性、耐久性、耐高温多湿性が悪化するこ

とがあり、前記範囲よりも大きいと定着性が悪化することがある。

沃化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、りん化物、ホスフィン酸塩、りん酸塩、炭酸塩、オルトけい酸塩、酢酸塩、しゅう酸塩、メチル化物およびエチル化物などの低級アルキル金属化合物などが挙げられる。これらの中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

前記多価金属化合物の添加量は、重合体を構成する単量体の種類およびその量により相違して一概に言うことができないが、例えば重合体が、前記スチレン系単量体、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体および前記半エステル化合物とで低分子重量成分および高分子重量成分が構成されているときには、仕込んだ半エステル化合物1モルに対して0.1～1モルで十分である。

この多価金属化合物と前記重合体とを反応させるには、例えば溶液重合法により重合して得た前記重合体を含有する溶液に、前記金属化合物あるいは前記金属化合物を分散した溶液を混合し、昇温して約1～3時間かけて脱溶剤を行ない、系内

とがあり、前記範囲よりも大きいと定着性が悪化することがある。

さらに分子重量分布の観点から言うと、低分子重量成分と高分子重量成分とからなる重合体の分子重量分布としては、重量平均分子重量( $M_w$ )/数平均分子重量( $M_n$ )(以後 $M_w/M_n$ と表記する)の値が3.5以上、好ましくは4.0～4.0であるのが望ましい。

分子重量分布が低分子重量部分と高分子重量部分とに双峰分布をなす前記樹脂は、さらに高分子重量成分の含有量が樹脂全体の15%以上、特に15～50重量%であることが好ましい。高分子重量成分の含有量が15重量%よりも少ないと、耐オフセット性や耐久性の低下を生じることがある。

本発明における樹脂は、前述のような分子重量双峰分布を有するものであればどのような製造方法によるものであっても良い。例えば、重合により高分子重量成分か低分子重量成分のいずれか一方の重合体成分を先ず生成させる第1段目の重合を行ない、次いで、この生成した一方の重合体成分を、他方の重合体成分を構成する重合体を与える単量

体に溶解させて第2段目の重合を行なうことにより他方の重合体成分を生成させ、結果として分子重双峰分布を有する重合体を得ることができる。このように二段重合により得られる重合体は、低分子重成分と高分子重成分とが、分子レベルで均一に混合してなるものと推定される。

この二段重合は、例えば溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などにより行なうことができるが、中でも、溶液重合法が好ましい。

一方、分子重が双峰分布になっている重合体は、低分子重の重合体成分と高分子重の重合体成分とを混合しても得ることができるが、混合により得た双峰分布の重合体は、分子レベルでは、均一に混合されていないことがあるので、本発明における重合体としては、前記二段重合法により得られるものが特に好ましい。

さらに、本発明におけるトナー樹脂は、ガラス転移点が50～80℃であり、またその低分子重成分のガラス転移点が50℃以上、好ましくは55℃以上であり、また高分子重成分のガラス転移点が65℃

以下であり、好ましくは80℃以下であるのが望ましい。

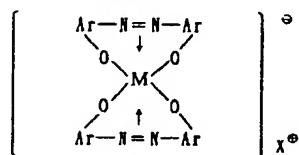
ガラス転移点の調整によって耐ブロッキング性を改善することができる。なお、ガラス転移点の調整は、単量体の種類を適宜に選択することによって容易に調整することができる。

さらにまた、本発明における前記トナー樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲で、その分子鎖中に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレンなどの単量体単位が含有されていても良いし、前記モノマの重合体がブレンドされていても良い。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が含まれていてもよい。

次に本発明に用いられるアゾ系金属錯体は下記一般式〔I〕で表される化合物であることが好ましい。

以下余白

一般式〔I〕



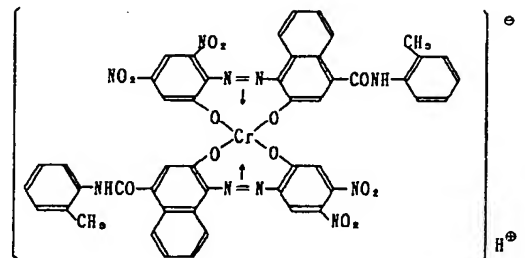
式中Mは配位中心金属原子で、配位数6のCr、Co、Ni、Mn、Fe等であり、好ましくはCr、Coである。Arはアリール基を表し、好ましくはベンゼン環、ナフタリン環であり、置換基を有してもよく、該置換基としてはハロゲン原子(例えば塩素、臭素)、ニトロ基、アルキル基(例えばメチル、エチル、ブチル、t-ペプチル)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド、ベンチルアミド)、カルバモイル基、スルファモイル基等が挙げられる。

Xは対イオンであって、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン等が挙げられ、好ましくは水素イオンである。

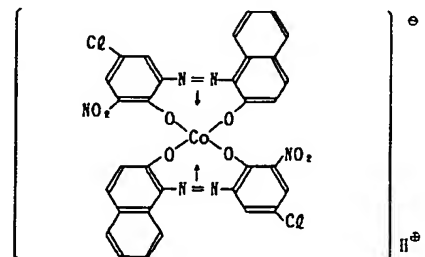
次に一般式〔I〕で示される具体的化合物を例示する。

例示アゾ系化合物：

錯体 1



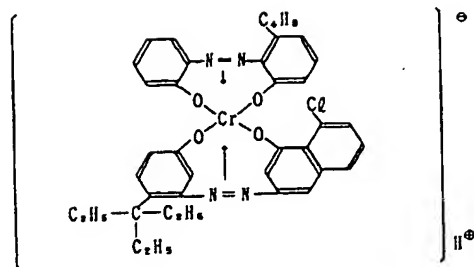
錯体 2



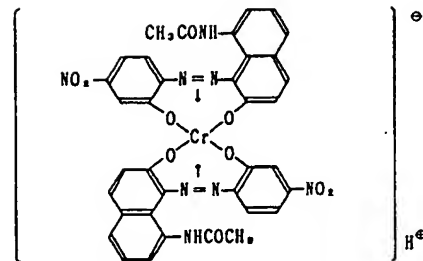
下余白



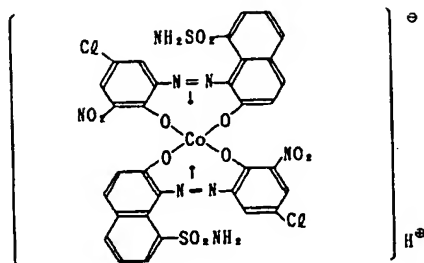
錯体 3



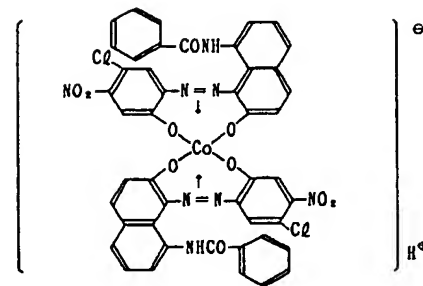
錯体 5



錯体 4



錯体 6



前記アゾ系金属錯体のトナー粒子への添加量はトナー樹脂の種類或はキャリアを併用するか否かまたトナーを着色する顔料の種類、量によって異なるけれども、トナー樹脂に対して0.1~20wt%、好ましくは0.3~10wt%である。

該錯体を適量添加することによってトナーに添加する着色顔料に基因する帯電性のバイアスを補償し所定の帯電性をトナー粒子に与えることができ画質制御、装置仕様に関し甚だ好都合となる。

またトナーの帯電量をQ、併用するキャリア量をMとすると、Q/Mの値を高めることができ帯電量の立上りが良好となり、効率向上に伴いトナー飛散が低減し、且つトナーの最大帯電容量に対する帯電率(%)の前記Q/Mに関する分布幅が狭くなることによって鮮明な画質とすることができる。

尚該錯体は公知の方法で合成することができ、更に特開昭59-29253号記載の方法が参照される。

本発明のトナーは、以上のような特定の樹脂中に着色剤を含有して成るものであるが、更に必要

に応じて樹脂中に磁性体、特性改良剤を含有してもよい。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.28105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキサレート(C.I.No.42000)、ランブブラック(C.I.No.77268)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常樹脂100重量部に対して1~20重量部程度である。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を

含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錳などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形で樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り1~70重量部、好ましくは10~50重量部である。

前記特性改良剤として、定着性向上剤に、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステル系ワックス、部分けん化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固形のパラフィンワックス、ポリアミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボンなどを用いることができる。特に軟化点(環球法JIS K 2531)が60~150℃のワックスが好ましい。

更に本発明のトナーは、流動性向上剤等の無機珪酸カリウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛などいずれでもよいが、 $\text{SiO}_2$ を85重量%以上含むものが好ましい。

これらシリカ微粉末の具体例としては、種々の市販のシリカがあるが、表面に疎水性基を有するものが好ましく例えばAEROSIL R-972, R-974, R-805, R-812(以上アエロジル社製)、トラノックス500(タルコ社製)等が挙げられる。その他シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、顔料にアミンを有するシリコンオイル等で処理されたシリカ微粉末などが使用可能である。

本発明に係るトナーの好適な製造方法の一例を挙げると、まず、バインダの材料樹脂もしくはこれに必要な応じて着色剤等のトナー成分を添加したものを、例えば、エクストルーダにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉砕し、これを分級して、望ましい粒径のトナーを得ることができる。あるいはエクストルーダにより熔融混練したものを熔融状態のままスプレードライヤ等

微粒子を混合して用いることが好ましい。

本発明において用いられる前記無機微粒子としては、一次粒子径が $5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ である粒子である。またBET法による比表面積は $20\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。トナーへ混合される割合は0.01~5wt%であり好ましくは0.01~2.0wt%である。このような無機微粉末としては例えば、シリカ微粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレイ、雲母、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素などが挙げられるが、シリカ微粉末が特に好ましい。

ここでいうシリカ微粉末はSi-O-Si結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれも含まれる。また、無水二酸化珪素の他、珪酸アルミニウム、珪酸ナトリウム、

により噴霧もしくは液体中に分散させることにより望ましい粒径のトナーを得ることができる。

本発明に係る画像形成方法としては上記のような特定のトナーを用いて現像剤を調製しそれを用いて常用の電子写真複写機により潜像の形成及び現像を行い、得られたトナー像を転写紙上に静電転写した上加熱ローラの温度を一定温度に設定した加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する。

本発明に係るトナーは、転写紙上のトナーと加熱ローラとの接触時間が1秒以内特に0.5秒以内であるような定着を行う際に特に好ましく用いられる。

本発明におけるキャリアとしては磁性体材料が好ましく、磁場によってその方向に強く磁化する物質、例えばフェライト、マグネタイトをはじめとして鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性を示す金属、あるいはこれらの金属を含む合金または化合物、強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例

えばマンガン-銅-アルミニウムもしくはマンガン-銅-銅などのホイスラー合金とよばれる種類の合金または二酸化クロム等が使用できる。

フェライトとは、ここでは鉄を含有する磁性酸化物を総称しており、 $MO \cdot Fe_2O_3$  (Mは2価の金属)の化学式で示されるスピネル型フェライトに限定しない。フェライトは含有金属成分の組成を変えることにより種々の磁気特性が得られるために、本発明の目的に合ったキャリアを得るのに特に好ましい。また、フェライトは酸化物であるため、その比重が鉄粉やニッケル粉等の金属粉より小さくて軽量であるから、トナーとの混合、攪拌が容易になり、均一なトナー濃度や帯電量を実現する上で好適である。しかも、フェライトは、鉄粉、ニッケル粉、コバルト粉等に比べて電気抵抗が大きい(10<sup>8</sup>~10<sup>12</sup>Ωcm)、現像ギャップに高いバイアス電界が印加される現像方法に十分使用可能なキャリアを実現できるという長所を有する。

前記フェライトは、外部磁場1000 Oe下におけ

又は平均粒径は重量平均粒径を意味し、該トナーの重量平均粒径はコールタカウンタ(コールタ社製)で測定された値であり、キャリア粒子の重量平均粒径は、顕微鏡により各粒子の粒径を実測して求められた値である。

また、粒子の固有抵抗(抵抗率)は、粒子を0.50 cm<sup>2</sup>の断面積を有する容器に入れてタッピングした後、詰められた粒子上に1 kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて厚さを1 mm程度とし、荷重と底面電極との間に10<sup>2</sup>~10<sup>5</sup> V/cmの電界を発生させてそのとき流れる電流値から求められる。

上述のトナーとキャリアの混合比は、トナー濃度(現像剤に占めるトナーの重量比)が1~40 wt%、好ましくは1.5~25 wt%に設定するのが適当である。

本発明においてガラス転移点とは、示差走査熱量計「低温DSC」(理学電気社製)を用い、昇温速度10℃/分で測定した際に、ガラス転移領域におけるDSCサーモグラムのガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立上がり部分

る飽和磁化が10~40 emu/g、保磁力が0.1~100 Oeであることが好ましく、また抵抗率が1×10<sup>8</sup>~1×10<sup>12</sup> Ωcm、比重が4.0~5.5、空隙率が1.0~10%が好ましい。

本発明において、さらに好ましい画像を得るために、トナー粒径(重量平均)は20 μm未満、特に15~1 μmの範囲であることが望ましい。

15 μmを超える場合高解像力ですぐれた階調再現性が得られにくく、特に20 μm以上で細字の解像力が低下する。又1 μm未満では、かぶり、トナーの飛散が発生して鮮明な画像が得られない。

本発明におけるキャリアは、解像力や階調再現性を向上させるため、好ましくは球状であり、重量平均粒径が200 μm以下、特に5 μm以上100 μm以下のものが好適である。ここでキャリア粒子径が100 μm、特に200 μmを超えると現像性が悪くなり、画質が低下する。又5 μm未満だと現像剤の現像性、摩擦帯電性、流動性等が悪くなり、かつキャリア飛散が生じ易くなる。

なお、本発明でいうトナー及びキャリアの粒径、

からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点と定めたときの値をいう。

重合体における数平均分子量M<sub>n</sub>及び重量平均分子量M<sub>w</sub>の値は種々の方法によって測定することができ、測定方法によって若干の変動がある。

本明細書においては、M<sub>n</sub>及びM<sub>w</sub>を下記の測定方法によって得られる値と定義する。

すなわち、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)によって以下に記す条件で重量平均分子量M<sub>w</sub>及び数平均分子量M<sub>n</sub>を測定する。温度40℃において、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1.2 mlの流速で流し、濃度0.2 g/20 mlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として3 mg注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で

行ったNBS706ポリスチレン標準試料が、

重量平均分子量  $M_w = 28.8 \times 10^4$

数平均分子量  $M_n = 13.7 \times 10^4$

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを採用してもよい。具体的には、例えばTSK-GEL、GMH<sub>8</sub>(東洋曹達社製)等を用いることができる。

#### 【実施例】

次に具体的に本発明の実施事例を挙げて説明する。

#### (樹脂の合成)

##### 合成例 1

2ℓのセパラブルフラスコにトルエン400mlを入れ、フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、フラスコ内のトルエンを加熱してこれを還流した。

次いでフラスコ内に、スチレン120g、n-ブチルアクリレート80gおよび過酸化ベンゾイル1.5g

前記合成例1のスチレン120g およびn-ブチルアクリレート80gの代りにスチレン100g、n-ブチルアクリレート40gおよびn-ブチルメタクリレート60gを使用して高分子量の重合体成分を製造し、

スチレン120g、n-ブチルアクリレート80g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート100gの代りにスチレン400g、n-ブチルメタクリレート192g、メチルメタアクリレート180gおよびモノアクリロイルオキシエチルイソフタレート45gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8gの代りに酢酸亜鉛22.4gを使用した外は、前記合成例1と同様にして、樹脂(2)を製造した。

この樹脂(2)は、前記合成例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 $3.5 \times 10^5$ と $9.1 \times 10^3$ とに極大値を有していた。

##### 比較合成例(1)

酸化亜鉛を除いて、他は合成例1と同条件とし樹脂(3)を得た。

##### 比較合成例(2)

を入れて、還流下に12時間かけて1段目の重合反応を行ない、高分子量の重合体成分を製造した。

12時間の経過後に、前記フラスコ内に、スチレン120g、n-ブチルアクリレート80g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート100gおよび過酸化ベンゾイル5gの混合物を、3時間かけて滴下しながら2段目の重合反応を行なった。

前記混合物の滴下終了後に、さらに2時間かけて還流温度で第2段目の重合反応を継続して、低分子量の重合体成分を製造した。その後、前記フラスコ内に酸化亜鉛10gを添加して1時間攪拌した。

その後、減圧下に溶剤であるトルエンを留去してカルボキシ基含有の側鎖を有する重合体と酸化亜鉛との反応生成物である樹脂(1)を得た。

この樹脂(1)の分子量分布を、東洋曹達(株)製のHCL-802 URで測定したところ、この樹脂(1)は $5.2 \times 10^5$ と $9.2 \times 10^3$ とに極大値を有して、分子量双峰分布であった。

##### 合成例 2

酢酸亜鉛を除いて、他は合成例2と同条件とし樹脂(4)を得た。

#### (現像剤の調合)

##### 実施例 1

(トナー)

(重量)

合成例1の樹脂(1)	100部
着色剤モーガルL(キャボット社製)	10 "
例示錯体 1	2 "

上記処方組成物を混合、熔融混練後粉砕し分級、50wt%重量平均粒径 $11\mu m$ のトナー粒子を調製する。

(キャリア)

平均粒径 $80\mu m$ の球形の銅-亜鉛フェライトキャリア。

上記のトナーとキャリアを重量比5 : 95で混合し現像剤を調合する。

##### 比較例(1)-1

実施例1のトナー処方から例示錯体1を除き他は同様とした現像剤を調合する。

比較例(1)-2

実施例1のトナー処方にて樹脂(1)の代りに比較合成例(1)によって得られた樹脂(3)を用い、他の要件は同様とした。

実施例 2

(トナー)

(重量)

合成例2の樹脂(2)

100部

着色剤

P V フェースト レッド B (ヘキスト社製)

2部

パーマネント カーミン (ヘキスト社製)

5部

例示錯体 3

3 "

実施例1と同処置を行い、50wt%重量平均粒径11 $\mu$ mのトナー粒子を調製する。

(キャリア)

平均粒径80 $\mu$ mの球形の銅-亜鉛フェライトキャリア(実施例1に同じ)。

上記トナーとキャリアを実施例1と同条件で現像剤を調合した。

× : 180℃ "

耐オフセット性 :

定着ローラを温度変化し、転写紙白地部分へのトナーの転着状況によって目視的に判定した。

○ : 250℃ 以上で発生

△ : 230℃ "

× : 200℃ "

耐久性 :

U-Bix1800で5万コピーの画出しを行い、トナー帯電量及び帯電量の立上りの変動に着目して評価した。

○ : 帯電量、立上り共に変化なし

△ : 帯電量変化なし、立上りに劣化が若干ある。

× : 帯電量、立上り共に劣化

画 質 :

U-Bix1800で10本/mmの細線の連続的画出しを行い、細線の再現の忠実程度を視覚的に判断した。この判断法はトナーの帯電量分布(Q/M)により画質(細線再現性)が変化するので、Q/Mの

比較例(2)-1

実施例2から例示錯体3を除いた現像剤。

比較例(2)-2

実施例2の樹脂(2)を比較の樹脂(4)に代えた現像剤。

上記の現像剤を用いて電子写真複写機「U-Bix1800」(小西六写真工業社製)により静電像の形成および現像を行ない、得られたトナー像を転写紙上に転写したうえ加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する実写テストを行ない、下記の方法により定着性、耐オフセット性、耐久性を測定し、画質について観察した。

定着性 :

150、160及び180℃の設定温度下での定着ローラにより定着された画像を、こすり試験機で一定荷重をかけてこすり、マイクロデンシトメーターで、画像の残存率を測定し、定着の成否を判断した。

○ : 150℃で定着

△ : 180℃ "

変化その結果としての画質の変化によるものである。

○ : Q/M、画質とも変化なし

△ : Q/M若干広がるが画質の劣化には至らない

× : Q/M、画質共劣化

第 1 表

特性 試料	定着性	耐オフ セット性	画 質	耐久性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
比較例(1)-1	○	○	△	△
" (1)-2	×	×	×	×
" (2)-1	○	○	△	△
" (2)-2	×	×	×	×

第1表から明かなように実施例で用いたトナーは、定着性が良好であった。つまり、定着器の温度が低くとも十分紙へ定着していた。

合成例の樹脂を用いた比較例(1)-1、(2)-

1 は、同様に定着性はよかった。しかし、比較合成例の樹脂を用いた比較例(1)-2,(2)-2では定着性、耐オフセット性共に不良であった。

画質又耐久性では、合成例の樹脂と荷電制御剤を用いたトナーが共に良好で合成例の樹脂を用いたトナーが実用可能の範囲に入っていた。

従って、合成例の樹脂と荷電制御剤を用いたトナーが実用可能である。

【発明の効果】

トナー樹脂の分子量分布を双峰分布とし、またイオン架橋を導入することによって、トナー粒子の粒質特性及び定着特性にまつわる問題に解決の方向を提示し、特定の帯電制御剤を適用することによってカラー化を含んで現像特性向上に有用な手段を提供できた。

出願人 小西六写真工業株式会社